

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月23日
Date of Application:

出願番号 特願2002-308444
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2002-308444]

出願人 富士写真フィルム株式会社
Applicant(s):

2003年8月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

出証番号 出証特2003-3067766

【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-04020
【提出日】 平成14年10月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/26
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 竹内 洋介
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 新居 欣三
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 柳原 直人
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079049
【弁理士】
【氏名又は名称】 中島 淳
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

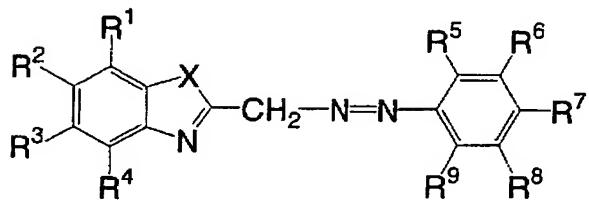
【発明の名称】 記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも 1 種のジアゾ化合物と前記ジアゾ化合物と反応して発色させる少なくとも 1 種のカプラー化合物と少なくとも 1 種の金属塩とを含有する記録層を少なくとも 1 層有する記録材料であって、

前記カプラー化合物は、下記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする記録材料。

【化 1】

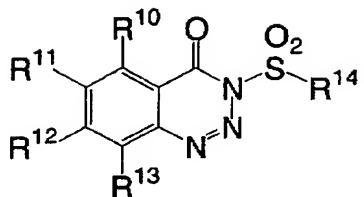


一般式（1）

[一般式（1）中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基を表す。R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基を表す。R¹～R⁹は置換基によってさらに置換されていてもよい。Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。]

【請求項 2】 前記ジアゾ化合物は、下記一般式（2）で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の記録材料。

【化2】



一般式(2)

[一般式(2)中、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基を表し、R¹⁴は、アルキル基、アリール基を表す。]

【請求項3】 前記金属塩は、二価の金属塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の記録材料。

【請求項4】 前記記録層は、熱を加えることによって発色する感熱記録層であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の記録材料。

【請求項5】 前記ジアゾ化合物は、マイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の記録材料。

【請求項6】 前記マイクロカプセルを形成するカプセル壁は、ポリウレタンおよびポリウレアの少なくともいずれかを構成成分とすることを特徴とする請求項5に記載の記録材料。

【請求項7】 前記記録層は、有機塩基を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジアゾ化合物、該ジアゾ化合物と反応して発色させるカプラー化合物および金属塩を含有する、感熱記録材料や感圧記録材料等の記録材料に関し、詳しくは、紫からシアンの色相域の鮮やかな画像を形成できる記録材料に関する

。

【0002】

【従来の技術】

感熱記録材料や感圧記録材料等の記録材料の高性能化に伴って、紫からシアンの発色域で色相の鮮やかな画像を得ることができ、かつシェルフライフや画像の保存安定性（画像保存性）に優れた感熱記録材料が強く要求されている。

【0003】

ジアゾ化合物はフェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物などのカプラー化合物と呼ばれる化合物と反応してアゾ染料を形成する。また、ジアゾ化合物は光照射によって分解し、その活性を失う。この性質を利用してジアゾ化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている（例えば、非特許文献1参照。）。

【0004】

ジアゾ化合物は最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾ化合物とカプラー化合物とを画像信号に従って加熱し、反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、光定着型感熱記録材料が提案されている（例えば、非特許文献2参照。）。

【0005】

しかしながら、これらの記録材料は、暗所であってもジアゾ化合物が徐々に熱分解して反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点がある。これに対し、シェルフライフの短いという欠点を改善する目的で、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させ、水・塩基のような分解を促進させる物質と隔離する方法が提案されている（例えば、非特許文献3参照。）。この方法により、記録材料としてのシェルフライフを飛躍的に向上させることが可能となる。

【0006】

また、室温より高いガラス転移温度を有するマイクロカプセルは、室温においてそのカプセル壁が物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すため、熱応答性マイクロカプセルとして、感熱記録材料に使用すること

ができる。即ち、熱応答性マイクロカプセルを用いた感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物を含有した熱応答性マイクロカプセルおよびカプラー化合物等を含有する感熱記録層を塗布することによって作製することができ、（1）ジアゾ化合物の長期間安定保存、（2）加熱による発色画像形成、および（3）光照射による画像定着が可能となる。

【0007】

また、近年では、記録材料の高機能化が図られ、多色画像を形成し得る記録材料等の機能性材料が普及している状況のもと、特に画像の発色色相に優れ、画像部の耐光性等の更なる性能向上が望まれている（例えば、特許文献1および2参照。）。

【0008】

【非特許文献1】

日本写真学会編「写真工学の基礎－非銀塩写真編－」、コロナ社、1982年、89～117頁、182～201頁

【非特許文献2】

佐藤弘次ら著「画像電子学会誌」第11巻第4号、1982年、290～296頁

【非特許文献3】

宇佐美智正ら著「電子写真学会誌」第26巻第2号、1987年、115～125頁

【特許文献1】

特開平4-135787号公報

【特許文献2】

特開平4-144784号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における要望に対応し、下記目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、紫からシアンの発色色相の良好な画像が得られる記録材料を提供することを目的とする。

【0010】

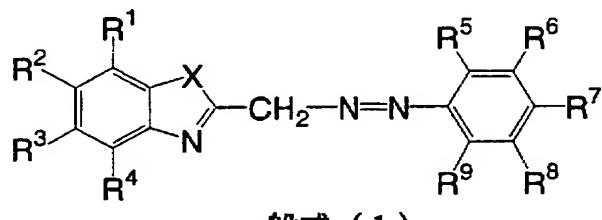
【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> 支持体上に、少なくとも1種のジアゾ化合物と前記ジアゾ化合物と反応して発色させる少なくとも1種のカプラー化合物と少なくとも1種の金属塩とを含有する記録層を少なくとも1層有する記録材料であって、前記カプラー化合物は、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする記録材料である。

【0011】

【化3】



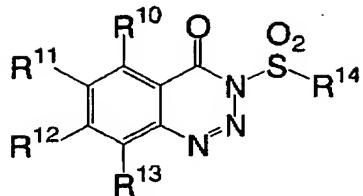
[一般式(1)中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基を表す。R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキカルボニル基、アリールオキカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基を表す。R¹～R⁹は置換基によってさらに置換されていてもよい。Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。]

【0012】

<2> 前記ジアゾ化合物は、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする上記<1>の記録材料である。

【0013】

【化4】



一般式 (2)

[一般式(2)中、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基を表し、R¹⁴は、アルキル基、アリール基を表す。]

【0014】

<3> 前記金属塩は、二価の金属塩であることを特徴とする上記<1>または<2>の記録材料である。

【0015】

<4> 前記記録層は、熱を加えることによって発色する感熱記録層であることを特徴とする上記<1>～<3>の記録材料である。

【0016】

<5> 前記ジアゾ化合物は、マイクロカプセルに内包されていることを特徴とする上記<1>～<4>の記録材料である。

【0017】

<6> 前記マイクロカプセルを形成するカプセル壁は、ポリウレタンおよびポリウレアの少なくともいずれかを構成成分とする特徴とする上記<5>の記録材料である。

【0018】

<7> 前記記録層は、有機塩基を含むことを特徴とする上記<1>～<6>の記録材料である。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の記録材料は、ジアゾ化合物と下記一般式（1）で表されるカプラー化合物と金属塩とを含有する記録層を有する記録材料である。本発明の記録材料としては、発色方式が熱であり感熱記録層を有する感熱記録材料、発色方式が圧力であり感圧記録層を有する感圧記録材料、および光によって潜像を形成し熱によって発熱する感光感熱記録材料等が挙げられる。以下、本発明の記録材料として感熱記録層を有する記録材料（感熱記録材料）を例に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】

本発明の記録材料は、支持体上に記録層を少なくとも一層有してなり、必要に応じて保護層、中間層等の他の層を有していてもよい。

【0021】

＜記録層＞

本発明に係る記録層は、少なくとも1種のジアゾ化合物と、該ジアゾ化合物と反応して発色させる少なくとも1種のカプラー化合物と、金属塩と、を少なくとも含んでなり、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。

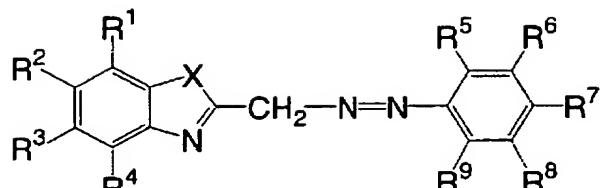
【0022】

—カプラー化合物—

本発明における記録層に含有されるカプラー化合物は、ジアゾ化合物および金属塩と作用して紫からシアンの色相に発色する。本発明においては、カプラー化合物として、下記一般式（1）で表される化合物（以下、「本発明におけるカプラー化合物」という場合がある。）を少なくとも一種含有する。本発明におけるカプラー化合物は、特に後述のベンゾトリアジノン型ジアゾ化合物（一般式（2）で表されるジアゾ化合物）と組合せて用いることにより、紫からシアンの色相域に発色性よく発色させることができる。

【0023】

【化5】



一般式 (1)

【0024】

一般式 (1) 中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基を表す。また、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基を表す。R¹～R⁹は置換基によってさらに置換されていてもよい。Xは、酸素原子または硫黄原子を表す。

【0025】

上記R¹、R²、R³およびR⁴で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。また、これらのアルキル基は、無置換であってもよいし、更にアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基（更にアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0026】

上記アルキル基としては、総炭素数1～30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、1-エチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、イソペ

ンチル基、ヘプチル基、ノニル基、ウンデシル基、プロペニル基、ヘプタデセニル基、t-オクチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル基、1-(エトキシカルボニル)エチル基、2', 4'-ジイソペンチルフェニルオキシメチル基、2', 4'-ジ-t-ブチルフェニルオキシメチル基、エトキシカルボニルエチル基、

【0027】

2-エチルヘキシルオキシカルボニルエチル基、ブチルデシルオキシカルボニルエチル基、ジブチルアミノカルボニルメチル基、ジベンジルアミノカルボニルエチル基、エチルオキシカルボニルプロピル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルプロピル基、2, 4-ジ-t-アミルフェニルオキシプロピル基、1-(2', 4'-ジ-t-アミルフェニルオキシ)プロピル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニルオキシプロピル基、アセチルアミノエチル基、N, N-ジヘキシルアミノカルボニルエチル基、2, 4-ジ-t-アミルオキシエチルオキシカルボニルプロピル基、イソステアリルオキシカルボニルプロピル、1-(2, 4-ジ-t-ペンチルフェニルオキシ)プロピル基、2, 4-ジ-t-ペンチルフェニルオキシエチルオキシカルボニルプロピル基、ナフチルオキシエチルオキシカルボニルエチル基、N-メチル-N-フェニルアミノエチルオキシカルボニルエチル基、メタンスルホニルアミノプロピル基、等が挙げられる。

中でも、総炭素数1~20のアルキル基がより好ましく、メチル基、トリフルオロメチル基、オクチル基、t-ブチル基、ノニル基、1-(2', 4'-ジ-t-アミルフェニルオキシ)プロピル基が特に好ましい。

【0028】

上記R¹、R²、R³およびR⁴で表されるアリール基は、無置換であってもよいし、更にアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、ホスホリルオキシ基、アルコキシカルボニル基で置換されていてもよい。

【0029】

上記アリール基としては、総炭素数6～30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、2-プロポキシフェニル基、2-イソプロポキシフェニル基、2-ブロキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、2-デシルオキシフェニル基、2-ウンデシルオキシフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)-5-クロロフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)-3,5-ジクロロフェニル基、3-(2,4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、2-(ジブチルアミノカルボニルエトキシ)フェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-ニトロフェニル基、3-シアノフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、3-ブロキシフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、

【0030】

3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、3,5-ジブロキシフェニル基、3-オクチルオキシフェニル基、3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、3-(ジ-2-エチルヘキシルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、3-ドデシルオキシフェニル基、4-クロロフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、4-ブロキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、4-デシルオキシフェニル基、4-(オクタデシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N, N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)フェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、2,4-ジ-*t*-ペンチルフェニル基、4-メチルチオフェニル基、4-(4

ークロロフェニルチオ) フェニル基、の他にヒドロキシフェニル基、フェニルスルホニルフェニル基、フェニルカルボニルオキシフェニル基、ジメチルアミノカルボニルオキシフェニル基、ブチルカルボニルオキシフェニル基、等が挙げられる。

中でも、総炭素数6～24のアリール基がより好ましく、フェニル基、3-オクチルオキシフェニル基、3-ドデシルオキシフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-t-オクチルフェニル基が特に好ましい。

【0031】

上記R¹、R²、R³およびR⁴で表されるアルコキシ基としては、総炭素数1～30のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、エトキシカルボニルメチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ基、アミノカルボニルメチルオキシ基、N, N-ジブチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-メチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-エチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-オクチルアミノカルボニルメチルオキシ基、N-メチル-N-ベンジルアミノカルボニルメチルオキシ基、ベンジルオキシ基、シアノメチルオキシ基等が挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基が特に好ましい。

【0032】

上記R¹、R²、R³およびR⁴で表されるアミノ基は、置換基を有していてもよく、例えば、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N-アシルアミノ基、N-スルホニルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、N, N-ジスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0033】

置換基を有するアミノ基としては、炭素数1～50の置換基を有するアミノ基が好ましく、例えば、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N-イソプロピルアミノ基、N-tert-ブチルアミノ基、N-ヘキシルアミノ基、N-シクロヘキシルアミノ基、N-オクチルアミノ基、N-(2-エチルヘキシル)アミノ基、N-デシルアミノ基、N-オクタデシルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-(2-メチルフェニル)アミノ基、N-(2-クロロフェニル)アミノ基、N-(2-メトキシフェニル)アミノ基、N-(2-イソプロポキシフェニル)アミノ基、N-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)アミノ基、N-(3-クロロフェニル)アミノ基、N-(3-ニトロフェニル)アミノ基、N-(3-シアノフェニル)アミノ基、N-(4-メトキシフェニル)アミノ基、N-(4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)アミノ基、N-(4-シアノフェニル)アミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジアセチルアミノ基、N,N-ジベンゾイルアミノ基、N,N-ジ(ブチルカルボニル)アミノ基、N,N-ジ(2-エチルヘキシルカルボニル)アミノ基、N,N-ジ(メチルスルホニル)アミノ基、N,N-ジ(エチルスルホニル)アミノ基、N,N-ジ(ブチルスルホニル)アミノ基、N,N-ジ(フェニルスルホニル)アミノ基、N-アセチルアミノ基、N-ピバロイルアミノ基、N-(2-エチルヘキサノイル)アミノ基、N-ベンゾイルアミノ基、N-ヘキシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

上記アミノ基の中でも、アミノ基、N-ピバロイルアミノ基、N-フェニルスルホニルアミノ基が特に好ましい。

【0034】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

【0035】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアルキル基、アリール基、アル

コキシ基としては、上記R¹、R²、R³およびR⁴で表されるものと同様のものが挙げられ、その好ましい総炭素数および具体例も同様である。

【0036】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアリールオキシ基としては、総炭素数6～30のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、2-クロロフェニルオキシ基、2-メチルフェニルオキシ基、2-メトキシフェニルオキシ基、2-ブトキシフェニルオキシ基、3-クロロフェニルオキシ基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシ基、3-シアノフェニルオキシ基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルオキシ基、3-ニトロフェニルオキシ基、4-フルオロフェニルオキシ基、4-シアノフェニルオキシ基、4-ブトキシフェニルオキシ基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルオキシ基、4-オクタデシルフェニルオキシ基等が挙げられる。

中でも、総炭素数6～12のアリールオキシ基がより好ましく、フェニルオキシ基、2-メチルフェニルオキシ基、2-メトキシフェニルオキシ基が特に好ましい。

【0037】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアルキルチオ基としては、総炭素数1～30のアルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、イソペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基、エトキシカルボニルメチルチオ基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチルチオ基、アミノカルボニルメチルチオ基、N,N-ジブチルアミノカルボニルメチル基、N-メチルアミノカルボニルメチルチオ基、N-エチルアミノカルボニルメチルチオ基、N-オクチルアミノカルボニルメチルチオ基、N-メチル-N-ベンジルアミノカルボニルメチルチオ基、ベンジルチオ基、シアノメチルチオ基等が挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のアルキルチオ基がより好ましく、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基が特に好ましい。

【0038】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアリールチオ基としては、総炭素数6～30のアリールチオ基が好ましく、例えば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、2-クロロフェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、2-メトキシフェニルチオ基、2-ブトキシフェニルチオ基、3-クロロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基、3-シアノフェニルチオ基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルチオ基、3-ニトロフェニルチオ基、4-フルオロフェニルチオ基、4-シアノフェニルチオ基、4-ブトキシフェニルチオ基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルチオ基、4-オクタデシルフェニルチオ基等が挙げられる。

中でも、総炭素数6～12のアリールチオ基がより好ましく、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、2-メトキシフェニルチオ基、4-ブトキシフェニルチオ基が特に好ましい。

【0039】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアルキルスルホニル基としては、総炭素数1～20のアルキルスルホニル基が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、デカノイルスルホニル基、ドデカノイルスルホニル基、オクタデカノイルスルホニル基、シアノメチルスルホニル基等が挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のアルキルスルホニル基がより好ましく、メチルスルホニル基、オクチルスルホニル基が特に好ましい。

【0040】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアリールスルホニル基としては、総炭素数6～30のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基、2-ナフチルスルホニル基、2-クロロ

フェニルスルホニル基、2-メチルフェニルスルホニル基、2-メトキシフェニルスルホニル基、2-ブトキシフェニルスルホニル基、3-クロロフェニルスルホニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル基、3-シアノフェニルスルホニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルスルホニル基、3-ニトロフェニルスルホニル基、4-フルオロフェニルスルホニル基、4-シアノフェニルスルホニル基、4-ブトキシフェニルスルホニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルスルホニル基、4-オクタデシルフェニルスルホニル基等が挙げられる。

中でも、総炭素数6～12のアリールスルホニル基がより好ましく、フェニルスルホニル基、4-ブトキシフェニルスルホニル基が特に好ましい。

【0041】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアルコキシカルボニル基としては、総炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、フェニルオキシエチルオキシカルボニル基、フェニルオキシプロピルオキシカルボニル基、2,4-ジ-*t*-アミルフェニルオキシエチルカルボニル基、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、イソステアリルオキシカルボニル基等が挙げられる。

中でも、総炭素数2～12のアルコキシカルボニル基がより好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基が特に好ましい。

【0042】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアリールオキシカルボニル基としては、総炭素数7～30のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2,6-ジメチルフェニルオキシカルボニル基、2,4,6-トリメチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-ブ

トキシフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、2-(2-エチルヘキシル)フェニルオキシカルボニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-クロロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基、4-ブロトキシフェニルオキシカルボニル基等が挙げられる。

中でも、総炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基がより好ましく、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基が特に好ましい。

【0043】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアシルオキシ基としては、総炭素数2～20のアシルオキシ基が好ましく、例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、トリフルオロメチルカルボニルオキシ、オクタノイルオキシ基、デカノイルオキシ基、ウンデカノイルオキシ基、オクタデカノイルオキシ基等が挙げられる。

中でも、総炭素数2～12のアシルオキシ基がより好ましく、アセチルオキシ基、オクタノイルオキシ基が特に好ましい。

【0044】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアシル基としては、総炭素数2～20のアシル基が好ましく、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、2-エチルヘキサノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、2-シアノプロパノイル基、1,1-ジメチルプロパノイル基等が挙げられる。

中でも、総炭素数2～12のアシル基がより好ましく、アセチル基、2-エチルヘキサノイル基が特に好ましい。

【0045】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるカルバモイル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、例えば、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N,

N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基等が挙げられる。

置換基を有するカルバモイル基としては、総炭素数2～30の置換基を有するカルバモイル基が好ましく、例えば、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N-プロピルカルバモイル基、N-ブチルカルバモイル基、N-ヘキシルカルバモイル基、N-シクロヘキシルカルバモイル基、N-オクチルカルバモイル基、N-2-エチルヘキシルカルバモイル基、N-デシルカルバモイル基、N-オクタデシルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-(2-メチルフェニル)カルバモイル基、N-(2-クロロフェニル)カルバモイル基、N-(2-メトキシフェニル)カルバモイル基、N-(2-イソプロポキシフェニル)カルバモイル基、N-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)カルバモイル基、N-(3-クロロフェニル)カルバモイル基、N-(3-シアノフェニル)カルバモイル基、N-(4-メトキシフェニル)カルバモイル基、N-(4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)カルバモイル基、N-(4-シアノフェニル)カルバモイル基、N-メチル-N-フェニルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、N-トルエンスルホニルカルバモイル基、N-ヘキシルスルホニルカルバモイル基等が挙げられる。

中でも、N-トルエンスルホニルカルバモイル基が特に好ましい。

【0046】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるアシルアミノ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2～20のアシルオキシ基が好ましく、例えば、アセチルアミノ基、プロパノイルアミノ基、ブタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、オクタノイルアミノ基、2-エチルヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、4-メトキシベンゾイルアミノ基、N-メチルアセチルアミノ基、N-メチルベンゾイルアミノ基、2-オキサピロリジノ基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数2～12のアシルアミノ基がより好ましく、アセチルアミノ

基、オクタノイルアミノ基が特に好ましい。

【0047】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるスルファモイル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、例えば、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基等が挙げられ、中でも、N, N-ジアルキルスルファモイル基が好ましい。

【0048】

置換基を有するスルファモイル基としては、炭素原子数1～30の置換基を有するスルファモイル基が好ましく、例えば、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-プロピルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-ヘキシルスルファモイル基、N-シクロヘキシルスルファモイル基、N-オクチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル基、N-デシルスルファモイル基、N-オクタデシルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基、N-(2-メチルフェニル)スルファモイル基、N-(2-クロロフェニル)スルファモイル基、N-(2-メトキシフェニル)スルファモイル基、N-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)スルファモイル基、N-(3-クロロフェニル)スルファモイル基、N-(3-ニトロフェニル)スルファモイル基、N-(3-シアノフェニル)スルファモイル基、N-(4-メトキシフェニル)スルファモイル基、N-(4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)スルファモイル基、N-(4-シアノフェニル)スルファモイル基、N-メチル-N-フェニルスルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、N, N-ジブチルスルファモイル基、N, N-ジフェニルスルファモイル基、N, N-ジ(2-エチルヘキシル)スルファモイル基等が挙げられる。

中でも、N, N-ジメチルスルファモイル基、N, N-ジブチルスルファモイル基が好ましい。

【0049】

上記R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹で表されるスルホンアミド基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～20のスルホンアミド基が好ましく、例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、4-メトキシベンゼンスルホンアミド基、N-メチルメタンスルホンアミド基等が好適に挙げられる。

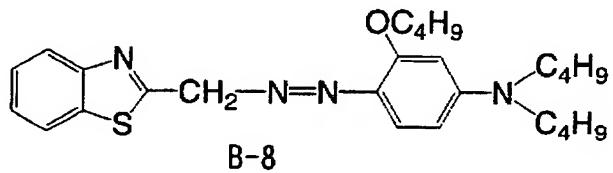
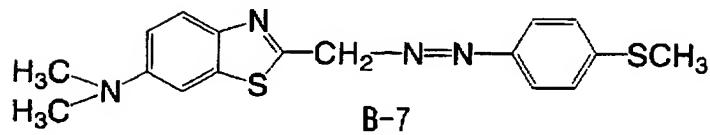
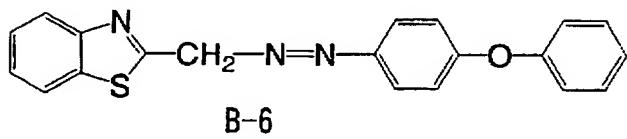
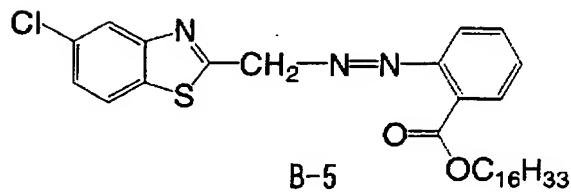
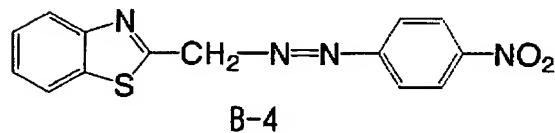
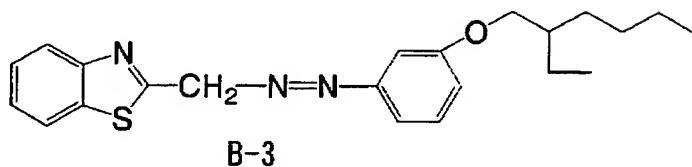
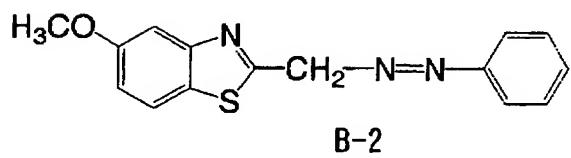
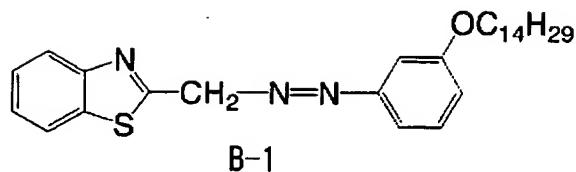
中でも、R¹、R²、R³およびR⁴としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基がさらに好ましく、水素原子、アルコキシ基が特に好ましい。また、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基がさらに好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基が特に好ましい。

【0050】

以下、上記一般式（1）で表される化合物の具体例（例示化合物B-1～B-24）を示すが、本発明は、これらに制限されるものではない。

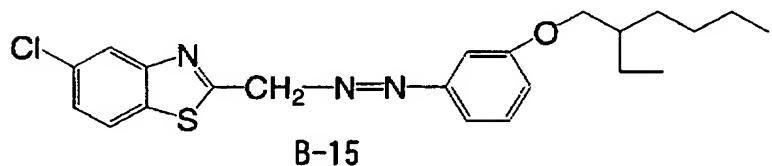
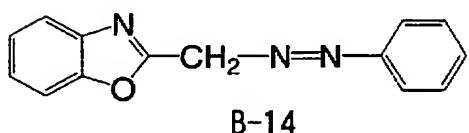
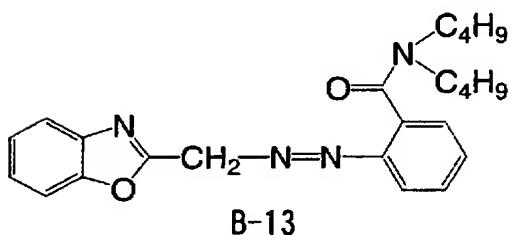
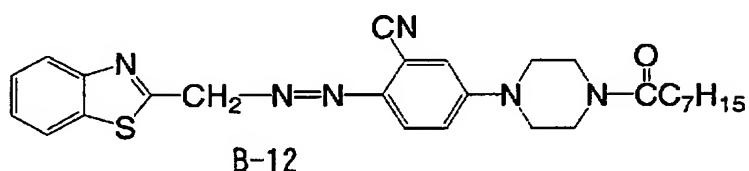
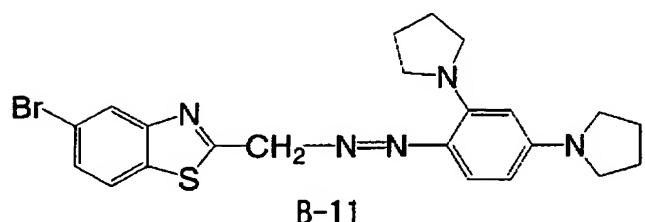
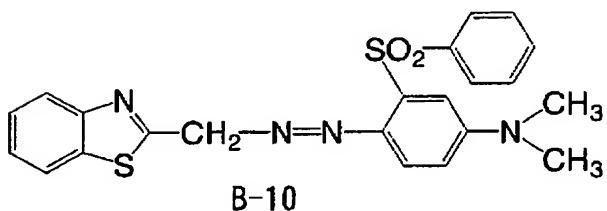
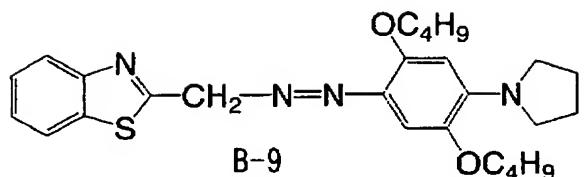
【0051】

【化6】



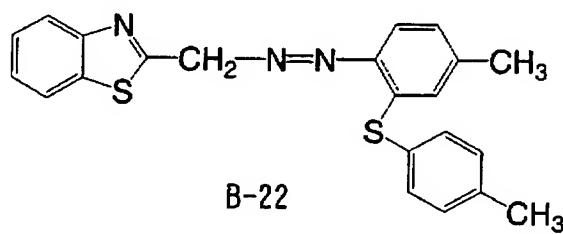
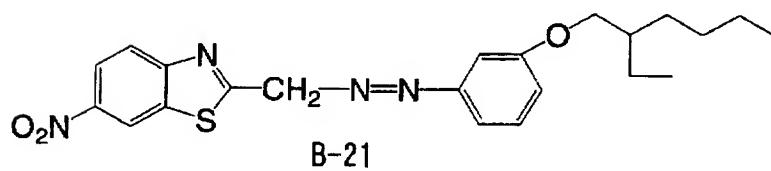
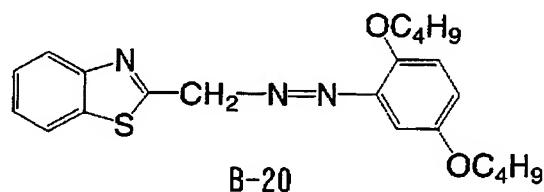
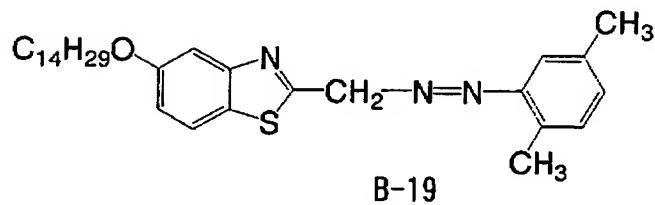
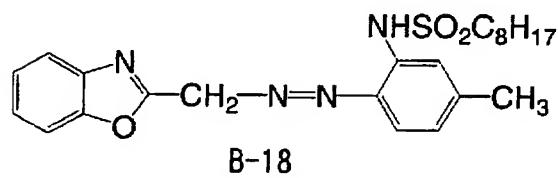
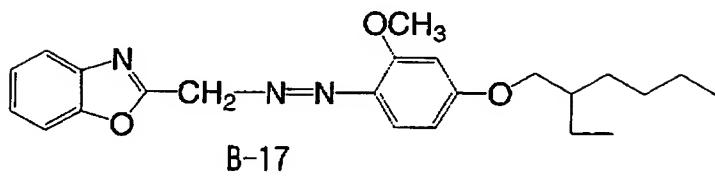
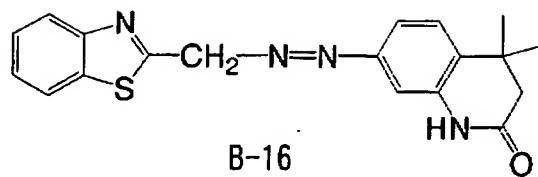
【0052】

【化7】



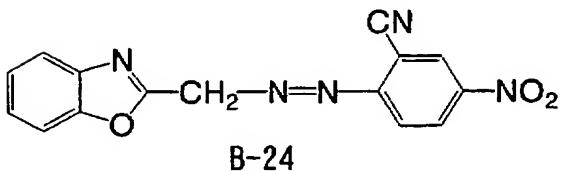
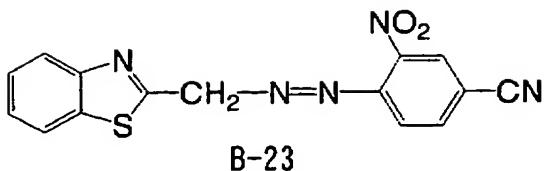
【0053】

【化8】



【0054】

【化9】



【0055】

上記一般式（1）で表される化合物は、Justus Liebigs Ann. Chem., 537, 53, (1939)に記載の方法により好適に合成することができる。

【0056】

また、上記一般式（1）で表される化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。また、本発明に係る上記一般式（1）で表される化合物は、色相調整等の種々の目的に応じて、他の公知のカプラー化合物と併用することができる。上記公知のカプラー化合物としては、いわゆる活性メチレン化合物、フェノール類、ナフトール類等が好適に挙げられ、具体的には、下記化合物が挙げられる。

【0057】

上記公知のカプラー化合物として特に好ましいものとしては、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホ

ン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、

【0058】

5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-シクロヘキサンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、N, N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N, N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

【0059】

上記公知のカプラー化合物の詳細については、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特願平5-278608号、特願平5-297024号、特願平6-186

69号、特願平6-18670号、特願平7-316280号、特願平8-027095号、特願平8-027096号、特願平8-030799号、特願平8-12610号、特願平8-132394号、特願平8-358755号、特願平8-358756号、特願平9-069990号等の公報に記載されている。

【0060】

上記カプラー化合物の総含有量としては、記録層の固形分（質量）として0.02~5g/m²が好ましく、0.1~4g/m²がより好ましい。該総含有量が、0.02g/m²未満であると、発色濃度が低下することがあり、5g/m²を超えると、塗布適性が低下することがある。

また、上記公知のカプラー化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で用いることができ、具体的には、上記総含有量（質量）の0~75質量%が好ましい。

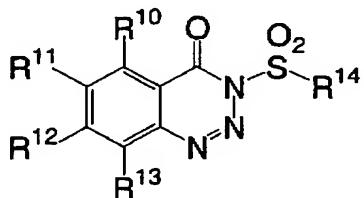
【0061】

—ジアゾ化合物—

本発明の記録材料は、記録層に含有するジアゾ化合物の少なくとも一種として、下記一般式（2）で表される化合物（ベンゾトリアジノン型ジアゾ化合物）を含有することが好ましい。該ジアゾ化合物は、特に上述の本発明におけるカプラー化合物（一般式（1）で表される化合物）と組合せて用いることによって、紫からシアンの色相域で良好な色相が得られ、その発色性にも優れる。

【0062】

【化10】



一般式（2）

【0063】

上記一般式（2）中、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニ

ル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホニアミド基、シアノ基、ニトロ基を表す。R¹⁴は、アルキル基、アリール基を表す。

【0064】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。中でも特に、塩素原子、臭素原子が好ましい。

【0065】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルヘプチル基、ノルマルオクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5, -トリメチルヘキシル基、ノルマルドデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、アリル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-(2, 5-ジターシャリーミルフェノキシ)エチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルエチル基、2-イソプロピルオキシエチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-エトキシカルボニルメチル基、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、ターシャリーブチル基、ノルマルブチル基、ノルマルヘプチル基、ノルマルオクチル基、ノルマルドデシル基が特に好ましい。

【0066】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6～30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数6～18のアリール基がより好ましく、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基が特に好ましい。

【0067】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアルコキシ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～20のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ノルマルプロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ノルマルブチルオキシ基、ターシャリーブチルオキシ基、ノルマルヘキシルオキシ基、ノルマルオクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5, -トリメチルヘキシルオキシ基、ノルマルドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-フェノキシエトキシ基、2-(2, 5-ジーターシャリーアミルフェノキシ)エトキシ基、2-ベンゾイルオキシエトキシ基、メトキカルボニルメチルオキシ基、メトキカルボニルエチルオキシ基、ブトキカルボニルエチルオキシ基、2-イソプロピルオキシエチルオキシ基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ノルマルブチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基が特に好ましい。

【0068】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアリールオキシ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6～20のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、2-クロロフェノキシ基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数6～18のアリールオキシ基がより好ましく、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基が特に好ましい。

【0069】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアルキルチオ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～20のアルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ノルマルブチルチオ基、ターシャリーブチル

チオ基、ノルマルヘキシルチオ基、ノルマルオクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノルマルドデシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ベンジルチオ基、エトキシカルボニルメチルチオ基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のアルキルチオ基がより好ましく、メチルチオ基、エチルチオ基、ノルマルオクチルチオ基、シクロヘキシルチオ基が特に好ましい。

【0070】

上記R10、R11、R12またはR13で表されるアリールチオ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6～30のアリールチオ基が好ましく、例えば、フェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、3-メチルフェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、2-クロロフェニルチオ基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数6～18のアリールチオ基がより好ましく、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基が特に好ましい。

【0071】

上記R10、R11、R12またはR13で表されるアルキルスルホニル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～20のアルキルスルホニル基が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ノルマルブチルスルホニル基、ノルマルヘキシルスルホニル基、ノルマルオクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ノルマルドデシルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、ベンジルスルホニル基、エトキシカルボニルメチルスルホニル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のアルキルスルホニル基がより好ましく、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ノルマルドデシルスルホニル基が特に好ましい。

【0072】

上記R10、R11、R12またはR13で表されるアリールスルホニル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6～30のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、フェニルスルホニル基、4-メチルフェニルスルホニル基、3

—メチルフェニルスルホニル基、2—メチルフェニルスルホニル基、4—クロロフェニルスルホニル基、2—クロロフェニルスルホニル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数6～18のアリールスルホニル基がより好ましく、フェニルスルホニル基、2—メチルフェニルスルホニル基が特に好ましい。

【0073】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアルコキシカルボニル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ノルマルプロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、ノルマルブチルオキシカルボニル基、ターシャリーブチルオキシカルボニル基、ノルマルヘキシルオキシカルボニル基、ノルマルオクチルオキシカルボニル基、2—エチルヘキシルオキシカルボニル基、3，5，5，—トリメチルヘキシルオキシカルボニル基、ノルマルドデシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、2—メトキシエトキシカルボニル基、2—エトキシエトキシカルボニル基、2—フェノキシエトキシカルボニル基、2—(2，5—ジーターシャリーアミルフェノキシ)エトキシカルボニル基、2—ベンゾイルオキシエトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチルオキシカルボニル基、メトキシカルボニルエチルオキシカルボニル基、ブトキシカルボニルエチルオキシカルボニル基、2—イソプロピルオキシエチルオキシカルボニル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数2～12のアルコキシカルボニル基がより好ましく、メトキシカルボニル基、ノルマルオクチルオキシカルボニル基が特に好ましい。

【0074】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアリールオキシカルボニル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニル基、4—メチルフェノキシカルボニル基、2—メチルフェノキシカルボニル基、2—クロロフェノキシカルボニル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基がより好ましく、フェノキシカルボニル基、2-メチルフェノキシカルボニル基が特に好ましい。

【0075】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアシルオキシ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2～20のアシルオキシ基が好ましく、例えば、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、2-エチルヘキサノイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、4-メトキシベンゾイルオキシ基、2-メトキシベンゾイルオキシ基、4-クロロベンゾイルオキシ基、2-クロロベンゾイルオキシ基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数2～12のアシルオキシ基がより好ましく、アセチルオキシ基、2-エチルヘキサノイルオキシ基が特に好ましい。

【0076】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアシル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2～20のアシル基が好ましく、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、2-エチルヘキサノイル基、ベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数2～12のアシル基がより好ましく、アセチル基、オクタノイル基、2-メチルベンゾイル基が特に好ましい。

【0077】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるカルバモイル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～30のカルバモイル基が好ましく、例えば、無置換のカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のカルバモイル基がより好ましく、N, N-ジメチ

ルカルバモイル基、N、N-ジブチルカルバモイル基が特に好ましい。

【0078】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるアシルアミノ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2～20のアシルオキシ基が好ましく、例えば、アセチルアミノ基、プロパノイルアミノ基、ブタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、オクタノイルアミノ基、2-エチルヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、4-メトキシベンゾイルアミノ基、N-メチルアセチルアミノ基、N-メチルベンゾイルアミノ基、2-オキサピロリジノ基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数2～12のアシルアミノ基がより好ましく、アセチルアミノ基、オクタノイルアミノ基が特に好ましい。

【0079】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるスルファモイル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～30のスルファモイル基が好ましく、例えば、無置換のスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N、N-ジエチルスルファモイル基、N、N-ジブチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のスルファモイル基がより好ましく、N、N-ジメチルスルファモイル基、N、N-ジブチルスルファモイル基が特に好ましい。

【0080】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³で表されるスルホンアミド基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1～20のスルホンアミド基が好ましく、例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、4-メトキシベンゼンスルホンアミド基、N-メチルメタンスルホンアミド基等が好適に挙げられる。

中でも、総炭素数1～12のスルホンアミド基がより好ましく、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基が特に好ましい。

【0081】

上記R¹⁰、R¹¹、R¹²またはR¹³としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、シアノ基、ニトロ基が特に好ましい。

【0082】

上記R¹⁴で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有していてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルオクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、3, 5, 5, -トリメチルヘキシル基、ノルマルドデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、アリル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-イソピルオキシエチル基、2-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル基、2-フェノキシエチル基、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル基等が好ましく、2-エチルヘキシル基、ノルマルドデシル基が特に好ましい。

【0083】

上記R¹⁴で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6～30のアリール基が好ましい。例えば、フェニル、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ドデシルフェニル基、2-*n*-オクチルオキシ-5-*t*-オクチルフェニル基、2-(*n*-ヘキシルオキシカルボニル)フェニル基、2-(*n*-オクチルオキシカルボニル)フェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)フェニル基、2-(*n*-デシルオキシカルボニル)フェニル基、3-(*n*-オクチルオキシカルボニル)フェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)フェニル基、2-(2-(4-メトキシフェノキシ)エトキシカルボニル)フェニル基、2-(2-(4-ブロモキシフェノキシ)エトキシカルボニル)フェニル基等が好適に挙げられる。

中でも、4-ドデシルフェニル基、2-*n*-オクチルオキシ-5-*t*-オクチルフェニル基、2-(*n*-ヘキシルオキシカルボニル)フェニル基、2-(*n*-オクチルオキシカルボニル)フェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)

ボニル) フェニル基、2-(n-デシルオキシカルボニル) フェニル基、3-(n-オクチルオキシカルボニル) フェニル基が特に好ましい。

【0084】

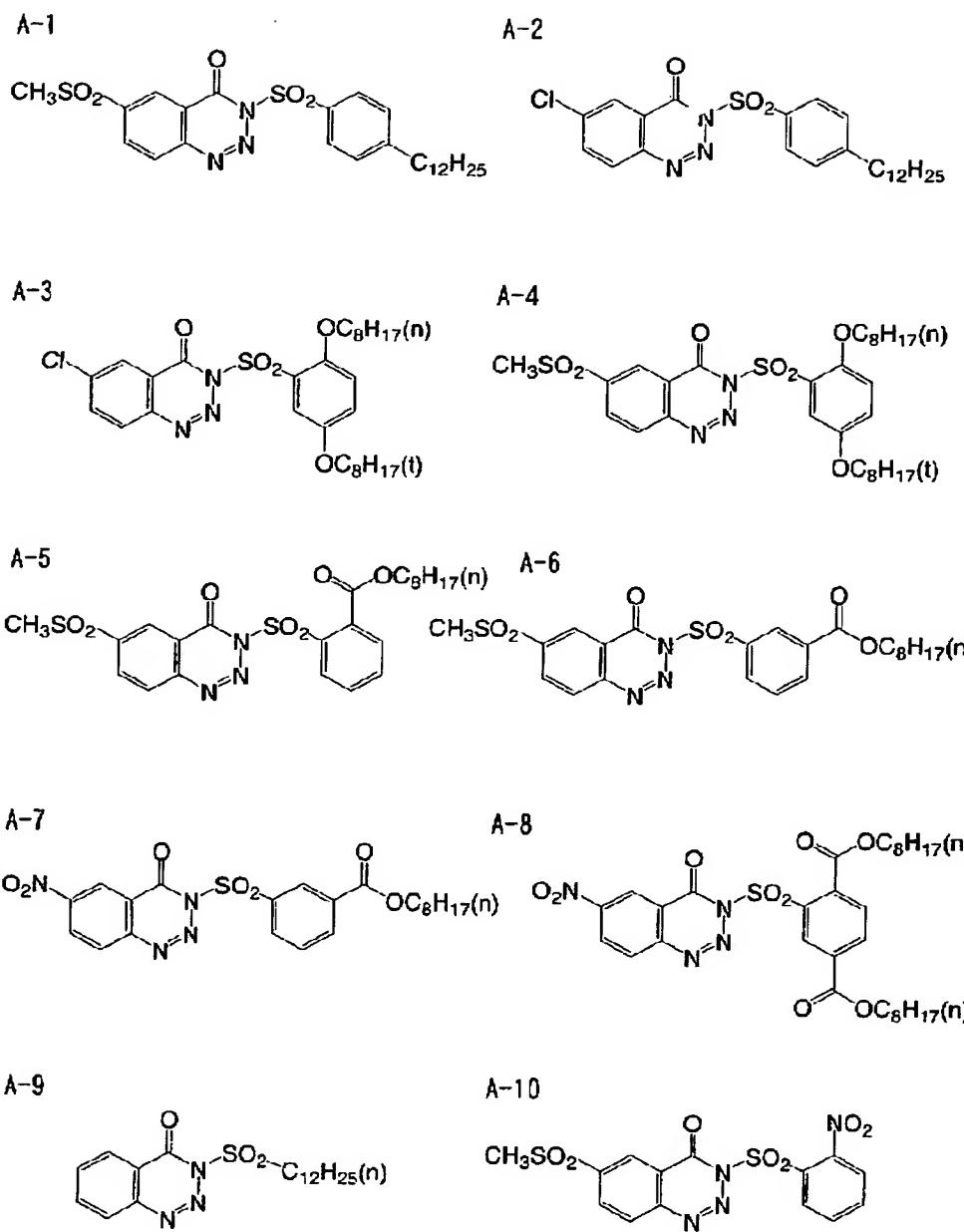
上記R¹⁴で表されるアルキル基およびアリール基のうち、上記R¹⁴としては、アリール基が特に好ましい。

【0085】

以下、上記一般式(2)で表される化合物の具体例(例示化合物A-1～A-10)を示すが、本発明においては、これらに制限されるものではない。

【0086】

【化 1 1】



[0087]

上記一般式(2)で表される化合物は、特願平11-335801号、特願平11-324248号に記載の方法により好適に合成することができる。

【0088】

上記一般式(2)で表される化合物は、一種单独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。また、本発明においては、上記一般式(2)で表される化合物と共に、他の公知のジアゾ化合物を併用することもできる。

上記ジアゾ化合物の総含有量としては、記録層の固体分（質量）として0.02～5 g/m²が好ましく、0.1～4 g/m²がより好ましい。該総含有量が、0.02 g/m²未満であると、発色濃度が低下することがあり、5 g/m²を超えると、コストの点で経済的に好ましくないことがある。

また、上記公知のジアゾ化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で用いることができ、具体的には、上記総含有量（質量）の0～50質量%が好ましい。

【0089】

—金属塩—

本発明における記録層は上記本発明におけるカプラー化合物およびジアゾ化合物にとともに金属塩を含有する。本発明において上記金属塩は、カプラー化合物とジアゾ化合物と作用することによってアゾ染料を形成する。

【0090】

本発明における金属塩としては、二価の金属塩が好ましい。本発明における金属塩としては、例えば、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、硫酸銅、塩化マンガン、硫酸アルミニウム、塩化ニッケル、塩化コバルト、硝酸鉄が挙げられ、2-エチルヘキサン酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛が特に好ましい。

【0091】

本発明において上記金属塩は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

上記金属塩の含有量としては、記録層の固体分（質量）として0.002～5 g/m²が好ましく、0.01～4 g/m²がより好ましい。該総含有量が、0.002 g/m²未満であると色相が不鮮明になることがあり、4 g/m²を超えると塗布液の粘度が上昇し、塗布が困難になる場合がある。

【0092】

—他の成分等—

本発明においては、ジアゾ化合物とカプラー化合物とのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を添加することが好ましい。

上記有機塩基は、記録層中に、ジアゾ化合物およびカプラー化合物とともに含有させるのが好ましく、単独で用いても2種以上併用してもよい。

上記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物等が挙げられる。また、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報に記載のものも使用可能である。

【0093】

中でも特に、N, N' - ビス (3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' - ビス [3- (p-メチルフェノキシ) - 2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' - ビス [3- (p-メトキシフェノキシ) - 2-ヒドロキシプロピル] ピペラジン、N, N' - ビス (3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N-3- (β-ナフトキシ) - 2-ヒドロキシプロピル-N' - メチルピペラジン、1, 4-ビス { [3- (N-メチルピペラジノ) - 2-ヒドロキシ] プロピルオキシ} ベンゼン等のピペラジン類、N- [3- (β-ナフトキシ) - 2-ヒドロキシ] プロピルモルホリン、1, 4-ビス (3-モルホリノ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-モルホリノ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ) ベンゼン等のモルホリン類、N- (3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N-ドデシルピペリジン等のピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0094】

所望により有機塩基を含有させる場合、記録層中における有機塩基の含有量としては、ジアゾ化合物1質量部に対して、0.1~30質量部が好ましい。

【0095】

本発明においては、上記有機塩基のほか、発色反応を促進させる目的で、記録

層中に発色助剤を加えることもできる。

上記発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは最低発色温度を低くする物質であり、カプラー化合物、有機塩基またはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾ化合物、有機塩基、カプラー化合物等を反応しやすい状況にするものである。

【0096】

既述の通り、低エネルギーで迅速かつ完全に熱印画が可能なように、上記発色助剤としては、例えば、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物ヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0097】

また、発色画像の光および熱に対する堅牢性を向上させる、または定着後の未印字部分（非画像部）の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることも好ましい。

上記酸化防止剤としては、例えば、ヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載のものを挙げることができる。

【0098】

更に、感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている、公知の各種添加剤を用いることも有効である。

上記各種添加剤の具体例としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号

公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

【0099】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0100】

上記酸化防止剤および各種添加剤の添加量としては、ジアゾ化合物1質量部に対して、0. 05~100質量部が好ましく、0. 2~30質量部がより好ましい。

【0101】

上記公知の酸化防止剤および各種添加剤は、ジアゾ化合物と共にマイクロカプ

セル中に含有させて用いてもよいし、カプラー化合物、有機塩基、その他の発色助剤等と共に固体分散物として、または適当な乳化助剤と共に乳化物として、用いてもよいし、或いは、その両方の形態を併用することもできる。

また、上記酸化防止剤および各種添加剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を組合わせて複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、リン化合物、硫黄化合物のように、構造的に分類し互いに異なる構造のものを組合わせててもよいし、同一のものを組合わせててもよい。

【0102】

さらに、上記酸化防止剤および各種添加剤は同一層に添加しなくてもよく、記録層上に保護層を設け、該保護層に添加若しくは存在させることもできる。

【0103】

本発明の記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で、光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることができる。

上記遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ジアゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類等が挙げられる。その添加量としては、ジアゾ化合物1質量部に対して、遊離基発生剤0.01～5質量部が好ましい。

【0104】

また同様に、黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。これらの例として、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーはジアゾ化合物1質量部に対して0.2～20質量部の割合で用いる。

上記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル

中に含有して用いることもできる。

【0105】

さらに、酸安定剤として、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することもできる。

【0106】

記録層に用いるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類等が挙げられる。

上記水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロルヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等およびこれらの変成物等が挙げられ、上記ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【0107】

本発明の記録材料には、その記録層中またはその他の層中に、顔料を含有させてもよい。

上記顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができ、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

また、記録層または他の層中に、必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤およびその前駆体等各種添加剤を使用することもできる。

【0108】

本発明においては、記録材料の生保存性をより向上させうる点で、上記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されていることが好ましく、上記金属塩と上記ジアゾ化合物とがともにマイクロカプセルに内包されているのが特に好ましい。

本発明の記録材料が感熱記録材料である場合、マイクロカプセルは、常温では物質非透過性であり、加熱されると物質透過性となる高分子により形成されているのが好ましく、特にそのガラス転移温度が60～200℃の高分子により形成されているのがより好ましい。

上記高分子としては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体およびこれらの混合系が挙げられ、中でも特に、ポリウレタンおよびポリウレアの少なくともいずれかを構成成分とするのが好ましい。

【0109】

マイクロカプセルの形成方法としては、従来公知の方法の中から適宜選択できるが、中でも、界面重合法または内部重合法が適している。カプセル形成方法の詳細およびリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。

例えば、ポリウレア、ポリウレタンをマイクロカプセルの壁材として用いる場合は、ポリイソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水性媒体またはカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し、次いで加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成する。尚、上記第2物質の添加を省略した場合でもポリウレアが生成する。

【0110】

以下に、本発明におけるジアゾ化合物内包マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）の製造方法について、その一例を示す。

まず、ジアゾ化合物（好ましくは金属塩と共に）を、カプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解または分散させる。この場合の有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。芯溶媒中には、更に、多価イソシアネート

が壁材として添加される（油相）。

【0111】

一方、水相としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン等の水溶性高分子を溶解した水溶液（水相）を用意し、次いで上記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。このとき、上記水溶性高分子は、乳化分散を均一かつ容易にしうる保護コロイドとしての作用を有するとともに、乳化分散した溶液を安定化させる分散媒としても作用する。乳化分散を更に安定に行う目的で、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0112】

上記多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～1.2 μmで、壁厚みが0.01～0.3 μmとなるように決定される。分散粒子径は0.2～1.0 μm程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相との界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。

【0113】

また、反応速度を速めるためには、反応温度を高く保つ、或いは、適当な重合触媒を添加することが好ましい。

多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

【0114】

マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネートとしては、3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的には、キシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビューレットあるいはイソシヌレート）の他、トリ

メチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物等が挙げられる。

特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

【0115】

更に、ポリオールまたはポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中または分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。これらのポリオールまたはポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0116】

上記のジアゾ化合物を溶解または分散し、マイクロカプセルの芯を形成する際に用いる疎水性の有機溶媒としては、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類等、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等の他の有機溶媒が好適に挙げられる。

【0117】

カプセル化しようとするジアゾ化合物のこれらの溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いるジアゾ化合物の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。

従って、ジアゾ化合物としては、これら高沸点疎水性有機溶媒、低沸点補助溶

媒に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には、これら溶剤に5%以上の溶解度を有していることが好ましい。また、水に対する溶解度は1%以下が好ましい。

上記低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0118】

油相を分散する水相（水溶性高分子水溶液）に保護コロイドとして用いる水溶性高分子としては、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、具体的には以下のものが挙げられる。

上記水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。

【0119】

アニオン性高分子としては、天然、合成のいずれのものも用いることができ、例えば、-COO-、-SO₂-等の連結基を有するものが挙げられる。

具体的には、カゼイン、アラビヤゴム、アルギン酸、ベクチン等の天然物；カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体；硫酸化デンプン等の澱粉誘導体；硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等の半合成品、

スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の無水マレイン酸系（加水分解物を含む）共重合体；ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体等のアクリル酸系（メタクリル酸系）重合体および共重合体；エチレン-酢酸ビニル共重合体；ビニルベンゼンスルホン酸系重合体および共重合体、カルボキシ变成ポリビニルアルコール等の合成品、が挙げられる。

【0120】

ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。また、両性高分子としては、ゼラチン等が挙げられる。

中でも、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。

上記水溶性高分子は、0.01～10質量%の水溶液として用いられる。

【0121】

上記水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、例えば、ゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成する等して反応性をなくしておくことが必要である。

【0122】

上記界面活性剤としては、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤の中から、上記水溶性高分子と作用し、沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。中でも、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等が好ましい。

また、界面活性剤の添加量としては、油相の質量に対して、0.1～5%、特に0.5%～2%であることが好ましい。

【0123】

乳化分散は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等、公知の乳化装置を用いることができる。

乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を30～70℃に加温する。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【0124】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物内包マイクロカプセルを得ることができる。

【0125】

本発明に用いられるカプラー化合物は、所望により、有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることもできるが、水に難溶性または不溶性の有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤および／または水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相中に混合し

、乳化分散物とすることが好ましい。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0126】

水に難溶性または不溶性の有機溶剤としては、例えば、特開平2-141279号公報に記載の高沸点オイルの中から適宜選択することができる。

中でも、乳化分散物の乳化安定性の点で、エステル類が好ましく、リン酸トリクレジルがより好ましい。

上記オイル同士、または他のオイルとの併用も可能である。

【0127】

この有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。該補助溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルおよびメチレンクロライド等が好適である。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0128】

本発明の記録材料は、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル、カプラー化合物、金属塩、および必要に応じて、有機塩基、その他の添加物を含有する塗布液（記録層塗布液）を調製し、公知の塗布方法により紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上に塗布し、乾燥して形成する。上記記録層の固形分（質量）としては、2.5~30g/m²が好ましい。

【0129】

上記塗布方法としては、バー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等が挙げられる。

本発明の記録材料においては、マイクロカプセル、カプラー化合物、有機塩基等が同一層に含まれていてもよいが、別層に含まれるような積層型の構成とすることもできる。また、支持体上に、特願昭59-177669号公報等に記載の中間層を設けた後、記録層を塗布形成することもできる。

【0130】

本発明の記録材料には、必要に応じて、記録層上にさらに保護層を設けてもよ

く、該保護層は、必要に応じて二層以上積層してもよい。

上記保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニルーアクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレンーマレイン酸共重合体加水分解物、スチレンーマレイン酸共重合物ハーフエステル加水分解物、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体加水分解物、

【0131】

ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム等の水溶性高分子化合物、およびスチレンーブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリルーブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチルーブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリン等が挙げられる。

【0132】

上記保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹼、ワックス、界面活性剤、紫外線吸収剤やその前駆体等を含有させてもよい。

尚、保護層は、上記成分を含有する塗布液（保護層塗布液）を調製し、該塗布液を、塗布・乾燥することにより形成できる。保護層塗布液の塗布量（固体分）としては、0.2～5 g/m²が好ましく、0.5～2 g/m²がより好ましい。また、保護層の層厚としては、0.2～5 μmが好ましく、0.5～2 μmがより好ましい。

【0133】

支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙等に用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙

、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルム等を使用することができる。

支持体のカールバランスを補正するため、あるいは裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよく、また裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にしてもよい。このバックコート層についても上記保護層と同様にして設けることができる。

【0134】

上記のように、一般式（1）で表されるカプラー化合物とジアゾ化合物と金属塩とを組合せることにより、シアンの発色色素の形成が可能であり、しかも発色した紫からシアン色相が良好である。

【0135】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0136】

【実施例1】

—マイクロカプセル液Aの調製—

酢酸エチル20.0gに、芯物質としてジアゾ化合物（既述の例示化合物（A-5））2.3gと、2-エチルヘキサン酸亜鉛（70質量%含量、東京化成（株）製）1.9gと、トリクロレジルホスフェート10.0gと、を添加して均一に混合した。次いで、これに、壁剤としてタケネートD110N（武田薬品工業（株）製）14.0gを加えて均一に混合し、I液を得た。

【0137】

続いて、フタル化ゼラチン8質量%水溶液52.0gに水18.0gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10質量%水溶液0.34gからなる水溶液に、上記I液を添加し、ホモジナイザーを用いて40℃、回転数10,000rpmで10分間乳化分散した。得られた乳化物に、水54.0g、テトラエチレンペンタミン0.62gを添加し均一化した後、攪拌しながら65℃で3時間マイクロカプセル化反応を行い、マイクロカプセル液Aを得た。得られたマイ

クロカプセルの平均粒径は0.6 μ mであった。

【0138】

—カプラー化合物乳化液Bの調製—

酢酸エチル8.0 g、テトラヒドロフラン3.0 g、クロロホルム2.0 gの混合液に、カプラー化合物（既述の例示化合物B-1）1.36 g、トリフェニルグアニジン0.84 g、およびトリクロレジルfosfate 1.46 gを溶解してII液を得た。得られたII液を「750ゼラチン」（新田ゼラチン（株）製）の15質量%水溶液22.7 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10質量%水溶液1.4 g、および、水25 gを40°Cで均一に混合してなる水相中に添加し、ホモジナイザーを用いて室温（約20°C）回転数9,000 rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を40°Cで2時間攪拌して酢酸エチルを除去した後、蒸発した酢酸エチルと水との質量を加水によって添加し、カプラー化合物乳化液Bを得た。

【0139】

—感熱記録層用塗布液Cの調製—

上記より得た、マイクロカプセル液A2.6 g、水1.0 gおよび「761ゼラチン」（新田ゼラチン（株）製）の15質量%水溶液1.45 gを40°Cで均一に混合した後、カプラー化合物乳化液B 6.1 gを添加し、均一に混合して感熱記録層用塗布液Cを得た。

【0140】

—保護層用塗布液Dの調製—

ポリビニルアルコール（重合度1700、鹼化度88%）10質量%水溶液32 gと水36 gとを均一に混合して、保護層用塗布液Dを得た。

【0141】

—感熱記録材料の作製—

上質紙にポリエチレンがラミネートされた印画紙用支持体の表面に、ワイヤーバーを用いて、上記より得た感熱記録層用塗布液C、保護層用塗布液Dを順次塗布した後、50°Cで乾燥して、本発明の記録材料（1）を得た。この時、感熱記録層および保護層の塗布量（固形分）は、各々3.3 g/m²、1.05 g/m²

であった。

【0142】

[実施例2]

実施例1のカプラー化合物乳化液Bの調製に用いたカプラー化合物（例示化合物B-1）に代えて、例示化合物B-3を用いたこと以外、実施例1と同様にして、本発明の記録材料（2）を得た。

【0143】

[比較例1]

実施例1のマイクロカプセル液Aの調製に用いた金属塩（2-エチルヘキサン酸亜鉛）の代わりに、2-エチルヘキサン酸を用いたこと以外、実施例1と同様にして、比較用の記録材料（1）を得た。

【0144】

[評価]

上記より得た本発明の記録材料（1）および（2）並びに比較用の記録材料（1）を用いて、以下の評価を行った。結果を下記表1に示す。

【0145】

～発色濃度の測定および発色性～

記録材料に対し、サーマルヘッド（KST型、京セラ（株）製）を用いて、単位面積当たりの記録エネルギーが0～40mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印加電圧、パルス幅を調節し印字した結果、シアンに発色した。

印字部の発色濃度をマクベス濃度計（反射濃度計RD918、マクベス社製）を用いて測定し、該濃度を、発色性を評価する指標とした。尚、発色濃度が高いほど、発色性に優れることを示す。

【0146】

～色相の評価～

上述により印字された印字部（黄色）の色相を目視により評価した。

【0147】

【表1】

	ジアゾ 化合物	カプラー 化合物	金属塩	発色濃度	色相
実施例 1	A-5	B-1	2-エチルヘキサン酸亜鉛	1.5	シアン
実施例 2	A-5	B-3	2-エチルヘキサン酸亜鉛	1.4	シアン
比較例 1	A-5	B-1	-	0.1	茶褐色

【0148】

上記表1の結果から、本発明に規定するカプラー化合物、ジアゾ化合物および金属塩を併用した本発明の記録材料では、シアン色素の発色性に優れ、色相の良好なシアン画像を形成することができた。

一方、金属塩を用いなかった比較用の記録材料では、色相に優れたシアンが得られなかった。

【0149】

【発明の効果】

本発明によれば、紫からシアンの発色色相の良好な画像が得られる記録材料を提供することができる。

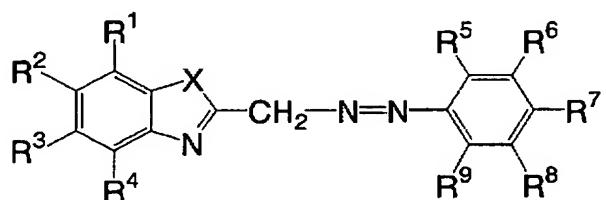
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫からシアンの発色色相の良好な画像が得られる記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、ジアゾ化合物と前記ジアゾ化合物と反応して発色させるカプラー化合物と金属塩とを含有する記録層を少なくとも1層有する記録材料であって、前記カプラー化合物は、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする記録材料。

【化1】



[式中、R¹～R⁴は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基を表す。R⁵～R⁹は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホニアミド基、シアノ基、ニトロ基を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子を表す。]

【選択図】 なし

特願 2002-308444

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社